



(19) RU (11) 2 073 058 (13) C1  
(51) МПК<sup>6</sup> C 09 K 5/04

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94045228/04, 26.12.1994

(46) Дата публикации: 10.02.1997

(56) Ссылки: 1. Заявка РСТ N WO92/17558, кл. C 09 K 5/04, 1992. 2. Патент США N 3723318, кл. C 09 K 3/06, 1973. 3. Заявка ЕПВ N 0539952, кл. C 09 K 5/04, 1993.

(71) Заявитель:

Подчерняев Олег Николаевич,  
Лунин Анатолий Иванович,  
Боярский Михаил Юрьевич,  
Юдин Борис Вадимович,  
Могорычный Владимир Иванович

(72) Изобретатель: Подчерняев Олег Николаевич,  
Лунин Анатолий Иванович, Боярский Михаил Юрьевич, Юдин Борис Вадимович, Могорычный Владимир Иванович, Коваленко Владимир Николаевич

(73) Патентообладатель:

Подчерняев Олег Николаевич,  
Лунин Анатолий Иванович,  
Боярский Михаил Юрьевич,  
Юдин Борис Вадимович,  
Могорычный Владимир Иванович

(71) Заявитель (прод.):  
Коваленко Владимир Николаевич

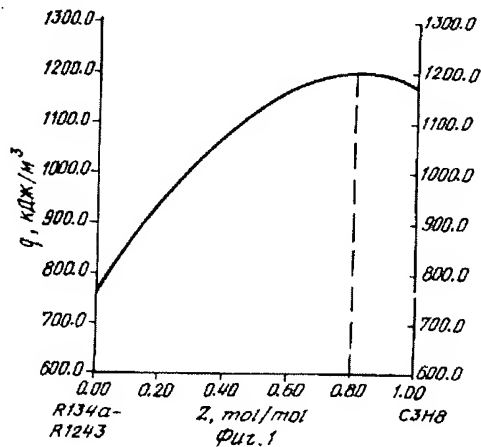
(73) Патентообладатель (прод.):  
Коваленко Владимир Николаевич

(54) ОЗОНОБЕЗОПАСНАЯ РАБОЧАЯ СМЕСЬ

(57) Реферат:

Применение: Предложена озонобезопасная смесь, которая может быть использована в качестве рабочего тела рефрижераторных систем (РС) и тепловых насосов (ТН). Рабочая смесь включает: тетрафторэтан, углеводород и непредельный фторированный углеводород ряда пропилена, имеющий структурную формулу вида  $C_3F_nH_{(6-n)}$ , где  $n$  меняется в пределах от 1 до 6; при следующем содержании компонентов в смеси: тетрафторэтан от 1 до 94 мол.%, непредельный фторированный углеводород от 1 до 94 мол.%, углеводород с числом атомов углерода 3 - 5 от 5 до 80 мол.%. Применение такой смеси позволяет существенно увеличить удельную объемную производительность при неизменном эксергетическом КПД И перепаде давлений в РС или ТН. Вместе с тем, использование такого рабочего тела дает возможность понизить температуру кипения при

избыточном давлении, например, в рефрижераторных системах ниже 250 К. 2 з.п.ф-лы, 4 табл., 2 ил.



Настоящее изобретение относится к составу рабочих смесей для рефрижераторных систем (РС), а также тепловых насосов (ТН) и предназначено для использования в установках малой производительности.

Известна двухкомпонентная азеотропная рабочая смесь, включающая 1,1,2,2-тетрафторэтан (R134) и бутан различных мольных составов [1]

Однако, эта смесь обладает относительно низкой объемной холодопроизводительностью и имеет высокую нормальную температуру кипения, вследствие чего в испарителе РС при температурах ниже 250 К образуется вакуум.

Известен также двухкомпонентный пропеллент и хладагент, содержащий трифторпропилен ( $C_3H_3F_3$ ) и пропан или этилен, или н-бутан, или изобутан, либо их смесь [2] Содержание трифторпропилена (R1243) составляет 1 91 мас. смеси.

Основным недостатком известного хладагента при использовании в его составе пропана или этилена в качестве углеводорода являются повышенные абсолютные значения давления прямого и обратного потоков, что делает невозможным его непосредственное использование в существующих РС и ТН. Бинарные смеси E1243 с н-бутаном или изобутаном обладают относительно низкой объемной холодопроизводительностью и относительно высокой температурой нормального кипения.

Наиболее близкой к предлагаемому хладагенту по компонентному составу является трехкомпонентная рабочая смесь, содержащая тетрафторэтан и углеводороды, представленные, например, пропаном и фторпроизводными метана и этана, т. е. фторированными углеводородами, при содержании тетрафторэтана в различных примерах от 25 до 95 вес. [3]

Однако и этому хладагенту присущи недостатки, связанные с повышенными абсолютными значениями давлений прямого и обратного потоков, что затрудняет его непосредственное использование в существующих РС и ТН.

Техническая задача, решаемая изобретением состоит в повышении удельной холодопроизводительности рабочей смеси, а также и понижении нормальной температуры кипения в испарителе РС ниже 250 К.

Поставленная цель достигается тем, что в зонобезопасном хладагенте, содержащем три компонента: тетрафторэтан, фторированный углеводород и углеводород с числом атомов углерода от трех до пяти, в качестве фторированного углеводорода использован неопределенный фторированный углеводород ряда пропилена, имеющий структурную формулу вида  $C_3F_nH_{(6-n)}$ , где n составляет от одного до шести, при следующем содержании компонентов: тетрафторэтан 1 94 мол. неопределенный фторированный углеводород 1 94 мол. и углеводород 5 80 мол.

В предпочтительных примерах осуществления изобретения в качестве углеводорода может быть использовано либо чистое вещество пропан, или пропилен, или н-бутан, или изобутан, или н-пентан, или изопентан, либо бинарная смесь пропана и пропилена, или н-бутана и изобутана, или

н-пентана и изопентана, либо иные углеводороды с соответствующими температурами кипения, при этом предпочтительно и необходимо, чтобы при использовании бинарных смесей различных углеводородов при любом взаимном содержании последних в смесях, общее число молей углеводородных компонентов соответствовало мольному составу углеводорода в рабочей смеси, указанному выше.

Преимущества предлагаемых рабочих смесей будут более подробно показаны из следующих ниже примеров их предпочтительного осуществления, однако эти примеры не ограничивают существо и объем изобретения, раскрытые в приводимой ниже формуле.

Пример 1. Предлагаемую рабочую смесь готовят весовым способом. Каждый компонент смеси хранят в отдельном баллоне. Поочередно каждый из баллонов подсоединяют к стенду и в общий ресивер выпускают такое количество компонента, масса которого соответствует заданному количеству этого компонента в мольных процентах в рабочей смеси.

Вначале в ресивер выпускают высококипящий компонент, у которого давление насыщения при данной температуре наименьшее, а именно углеводород. Затем добавляют компоненты с более низкой нормальной температурой кипения (Тн.к.) и, соответственно, более высоким давлением паров. В соответствии с табл.1, 2 вначале направляют либо тетрафторэтан, либо неопределенный фторированный углеводород ряда пропилена, выбирая компонент с более высокой температурой кипения.

Пример 2. Если в качестве углеводорода используется пропан или пропилен, то порядок заправки изменяется. Первыми в ресивер выпускают либо тетрафторэтан, либо неопределенный фторированный углеводород ряда пропилена (табл.1), выбирая компонент с более высокой температурой кипения. А затем добавляют низкокипящий компонент углеводород.

Минимальное (5% ) и максимальное (80%) содержание углеводорода в смеси определяется из условия максимальной возможной удельной объемной холодопроизводительности смеси при включении в ее состав в качестве высококипящего углеводорода, например н-пентана, и низкокипящего углеводорода, например пропана (фиг.1, 2). Максимум удельной холодопроизводительности в смесях типа тетрафторэтан-неопределенный фторуглеводород вида  $C_3F_nH_{(6-n)}$ -углеводород объясняется наличием квазиаэотропных составов. При работе на таких смесях повышается давление на всасывании и плотность хладагента на входе в компрессор, что, в свою очередь, приводит к увеличению холодопроизводительности РС или ТН при неизменном эксергетическом КПД.

Взаимное содержание в смеси тетрафторэтана и фторуглеводорода вида  $C_3F_nH_{(6-n)}$  выбирается из учета максимальной энергетической эффективности при заданной объемной холодопроизводительности.

Выбор состава трехкомпонентного рабочего тела в указанном выше интервале

осуществляется таким образом, чтобы на требуемом температурном уровне в испарителе давление в нем не было меньше атмосферного. Для проверки используются данные по фазовому равновесию смеси.

Использование в рабочей смеси тетрафторэтана и неопределенного фторуглеводорода вида  $C_3F_nH_{(6-n)}$ , имеющих относительно низкие нормальные температуры кипения (табл. 2, 1), позволяет понизить температуру кипения рабочей смеси ниже 250K и при этом избежать вакуума в испарителе РС.

Вместе с тем, увеличивается удельная объемная холодопроизводительность смеси при неизменном эксергетическом КПД РС. В таблице 3 приведены сравнительные характеристики одноступенчатой РС без регенерации, работающей на традиционном хладагенте R12, 1,1,2,2-тетрафторэтана (R134a), смеси R134-бутан (аналог) и предлагаемой рабочей смеси, при использовании в ее составе 1,1,1,2-тетрафторэтана (R134a) и трифторпропилена (R1243). Характеристики приведены для условий работы малых рефрижераторов: температура конденсации  $T_k=313K$  (+40°C), температура кипения  $T_i=250K$  (-23°C).

В табл. 4 приведены аналогичные характеристики для теоретического цикла одноступенчатой парожидкостной РС с регенерацией. Степень регенерации

принималась равной 20 K.

Из таблиц видно, что предлагаемая рабочая смесь обладает большей по сравнению с прототипом объемной холодопроизводительностью при неизменном эксергетическом КПД и перепаде давлений в РС.

### Формула изобретения:

1. Озонобезопасная рабочая смесь, содержащая три компонента в виде тетрафторэтана, фторированного углеводорода и углеводорода с числом атомов углерода от 3 до 5, отличающаяся тем, что в качестве фторированного углеводорода использован неопределенный фторированный углеводород ряда пропилена, имеющий структурную формулу  $C_3F_nH_{(6-n)}$  где n составляет от 1 до 6, при следующем содержании компонентов в смеси, мол.

Тetraфторэтан 1 94

Неопределенный фторированный

углеводород 1 94

Углеводород 5 80

2. Смесь по п.1, отличающаяся тем, что в качестве углеводорода использовано чистое вещество пропан или пропилен, или н-бутан, или изобутан, или н-пентан, или изопентан.

3. Смесь по п.1, отличающаяся тем, что в качестве углеводорода использована бинарная смесь пропана и пропилена, или н-бутана и изобутана, или н-пентана и изопентана.

Т а б л и ц а 1

Непредельные фторированные углеводороды ряда пропилена

Вещество	Структурная формула	Температура нормального кипения, К	Критическая температура, К	Критическое давление, атм
R1216	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	244,1	359,2	31,0
R1225	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$	252,5	380,6	37,8
R1234	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$	244,9	370,4	33,1
R1243	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	247,7	378,2	37,5
R1252	$\text{CF}_2=\text{CHCH}_3$	245,2	378,3	39,4
R1261	$\text{CH}_2=\text{CFCH}_3$	249,2	388,7	42,9

Т а б л и ц а 2

Вещество	Температура нормального кипения, К	Критическая температура, К	Критическое давление, атм
1,1,2,2-тетрафторэтан (R134)	253,7	383,4	37,2
1,1,1,2-тетрафторэтан (R134a)	246,7	373,8	40,0

Т а б л и ц а 3

Хладагент	Давление обратного потока, атм	Степень сжатия	Объемная холодопроизводительность, кДж/м <sup>3</sup>	Эксергетический КПД, %
R12	1,3	7,3	830	25
R134a	1,2	9,0	758	22
R134 (0,66)- изобутан (0,34)	1,1	8,3	687	22
R134a (60 мол. %)- R1243 (10 мол. %)- изобутан (30 мол. %)	1,5	7,7	843	22

Таблица 4

Хладагент	Давление обратного потока, атм	Степень сжатия	Объемная холодопроизводительность, кДж/м <sup>3</sup>	Эксергетический КПД, %
R12	1,3	7,3	847	25
R134a	1,2	9,0	782	23
R134 (0,66)- изобутан (0,34)	1,1	8,3	717	23
R134a (60 мол. %)- R1243 (10 мол. %)- изобутан (30 мол. %)	1,5	7,7	889	23

